

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hidesato SARUWATARI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2002-381375

MONTH/DAY/YEAR

December 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

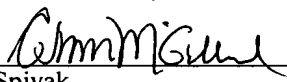
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 月 2 7 日  
Date of Application:

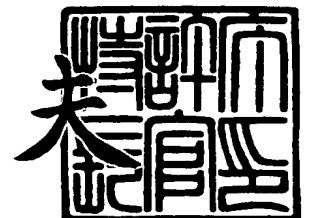
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 8 1 3 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 3 8 1 3 7 5 ]

出    願    人            株 式 会 社 東 芝  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000204027

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 6/00

【発明の名称】 電池

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 猿渡 秀郷

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 石井 張愛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 平井 隆大

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 高見 則雄

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

## 【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発電要素収納容器と、

前記発電要素収納容器の内面に配置された筒形の正極合剤と、

前記正極合剤の中空部内に配置された袋状のセパレータと、

前記セパレータ内に収容され、負極活物質及び水系電解液を含有する負極ゲルと、

前記発電要素収納容器の開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜とを具備し、

前記水素ガス透過性膜と前記正極合剤との距離は、前記発電要素収納容器の中心部から側壁側に向かって狭くなっていることを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記水素ガス透過性膜は、前記発電要素収納容器の開口部に接合限界圧が80kgf/cm<sup>2</sup>以下の液体ガスケットによって固定されていることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 負極缶と、

前記負極缶内に収納され、水系電解液が含浸されている正極合剤と、

前記負極缶の内面と前記正極合剤との間に配置されたセパレータと、

前記負極缶の開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜とを具備し、

前記水素ガス透過性膜と前記正極合剤との距離は、前記負極缶の側壁側から中心部に向かって狭くなっていることを特徴とする電池。

【請求項 4】 前記水素ガス透過性膜は、前記正極合剤に対して3°～65°傾斜していることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の電池。

【請求項 5】 電池ケースと、

前記電池ケース内に収納された水系電解液を含む発電要素と、

前記電池ケースの開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数

が  $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ ) の範囲内であると共に撥水度が  $2 \text{ kPa}$  以上である水素ガス透過性膜とを具備し、

前記水素ガス透過性膜の少なくとも前記発電要素と対向する面に、 $0.01 \mu\text{m}$  以上、 $0.95 \mu\text{m}$  以下の深さを有する凹凸が形成されていることを特徴とする電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウム及びアルミニウム合金のうちの少なくとも一方を負極活物質として用いるアルミニウム負極電池のような一次電池に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

現在、携帯機器には、マンガン電池やアルカリ電池などが広く使用されている。マンガン電池とアルカリ電池は、それぞれ、亜鉛からなる負極と、二酸化マンガからなる正極とを備え、起電力が  $1.5 \text{ V}$  である。近年の携帯機器の発達に伴い、高電圧、高容量かつ軽量の一次電池や二次電池が要望されている。

##### 【0003】

たとえば、負極としてアルミニウムを使用する一次電池は、亜鉛を負極として用いる一次電池に比べ、高電圧、高容量、軽量化が期待できるため、古くから検討されている。例えば米国特許 2838591 号の明細書には二酸化マンガを含む正極と、アルミニウムからなる負極と、塩化アルミニウムの弱酸性水溶液からなる電解液とを備えた電池が開示されている。しかしながら、この電池は、負極に使用されるアルミニウムと電解液との反応性に問題があるため、自己放電が大きく、水素ガス発生量が多く、容量が小さいなどの問題点を有する。

##### 【0004】

近年になって、例えば特開 2001-319662 号の公開公報のように実用性の高いアルミニウム負極電池が提案されている。しかしながら、このアルミニウム負極電池では、外部短絡や異常高温などの水素ガス発生を誘発する要因がな

くても、定常的に、負極と電解液とが反応して水素ガスが多量に発生し、高い放電容量が得られないという問題点がある。また、放電中の大きなガス発生その他に、負極の放電生成物の電解液への溶解に起因する浸透圧現象から引き起こされる漏液を生じる可能性があり、商品化にはいたっていない。

#### 【0005】

ところで、特開平8-77996号公開公報には、ガスケットと負極底板との間に、ガス透過性を有するものの、液体の浸透を阻止する撥水性高分子膜を設けることにより、電池内部のガスを電池外部に排出し、かつ電解液の電池外部への漏出や飛散を阻止することが記載されている。

#### 【0006】

しかしながら、特開平8-77996号公開公報に記載された電池は、漏液が多く、しかも高い放電容量を得られなかった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

米国特許公報第2838591号公報（特許請求の範囲）

#### 【0008】

##### 【特許文献2】

特開2001-319662号公報（特許請求の範囲）

#### 【0009】

##### 【特許文献3】

特開平8-77996号公報（特許請求の範囲、段落[0007]、段落[0013]）

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、放電容量が向上され、かつ漏液発生率が低減された電池を提供することを目的とする。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る第1の電池は、発電要素収納容器と、



前記発電要素収納容器の内面に配置された筒形の正極合剤と、  
前記正極合剤の中空部内に配置された袋状のセパレータと、  
前記セパレータ内に收容され、負極活物質及び水系電解液を含有する負極ゲルと、

前記発電要素収納容器の開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜とを具備し、

前記水素ガス透過性膜と前記正極合剤との距離は、前記発電要素収納容器の中心部から側壁側に向かって狭くなっていることを特徴とするものである。

#### 【0012】

ここで、発電要素収納容器には、正極集電体もしくは正極を兼ねる容器か、もしくは樹脂製容器のような正極も負極も兼ねていない容器が用いられる。

#### 【0013】

本発明に係る第1の電池では、前記水素ガス透過性膜は、前記発電要素収納容器の開口部に接合限界圧が80kgf/cm<sup>2</sup>以下の液体ガスケットによって固定されていることが望ましい。

#### 【0014】

また、本発明に係る第1の電池では、前記発電要素収納容器の内面における前記水素ガス透過性膜と前記正極合剤との間に水との接触角が70度以上の撥水性部材層が形成されていることが望ましい。

#### 【0015】

本発明に係る第2の電池は、負極缶と、  
前記負極缶内に収納され、水系電解液が含浸されている正極合剤と、  
前記負極缶の内面と前記正極合剤との間に配置されたセパレータと、  
前記負極缶の開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜とを具備し、

前記水素ガス透過性膜と前記正極合剤との距離は、前記負極缶の側壁側から中心部に向かって狭くなっていることを特徴とするものである。

## 【0016】

本発明に係る第2の電池では、前記水素ガス透過性膜は、前記負極缶の開口部に接合限界圧が $80\text{kgf/cm}^2$ 以下の液体ガスケットによって固定されていることが望ましい。

## 【0017】

また、本発明に係る第2の電池では、前記負極缶の内面における前記水素ガス透過性膜と前記正極合剤との間に水との接触角が70度以上の撥水性部材層が形成されていることが望ましい。

## 【0018】

本発明に係る第3の電池は、電池ケースと、  
前記電池ケース内に収納された水系電解液を含む発電要素と、  
前記電池ケースの開口部に配置され、 $30^\circ\text{C}$ 、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6} \text{ (cm}^3(\text{STP})\text{cm/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg)}$ の範囲内であると共に撥水度が $2\text{ kPa}$ 以上である水素ガス透過性膜とを具備し、  
前記水素ガス透過性膜の少なくとも前記発電要素と対向する面に、 $0.01\text{ X } \mu\text{m}$ 以上、 $0.95\text{ X } \mu\text{m}$ 以下の深さを有する凹凸が形成されていることを特徴とするものである。

## 【0019】

ここで、電池ケースには、発電要素収納容器か、あるいは負極缶を用いることができる。

## 【0020】

本発明に係る第3の電池では、前記水素ガス透過性膜は、前記電池ケースの開口部に接合限界圧が $80\text{kgf/cm}^2$ 以下の液体ガスケットによって固定されていることが望ましい。

## 【0021】

また、本発明に係る第3の電池では、前記電池ケースの内面における前記水素ガス透過性膜と前記発電要素との間に水との接触角が70度以上の撥水性部材層が形成されていることが望ましい。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係る第1の電池は、発電要素収納容器と、  
前記発電要素収納容器の内面に配置された筒形の正極合剤と、  
前記正極合剤の中空部に配置された袋状のセパレータと、  
前記セパレータ内に收容され、負極活物質及び水系電解液を含有する負極ゲルと、

前記発電要素収納容器の開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜とを具備し、

前記水素ガス透過性膜の内面は、前記内面と前記正極合剤との距離が前記発電要素収納容器の径方向の中心部から側壁側に向かって狭くなるように傾斜していることを特徴とするものである。

## 【0023】

この第1の電池の一例を図1～図2を参照して説明する。

## 【0024】

図1及び図2に示すように、円筒状の外装体1は、少なくとも内面が樹脂から形成されている。この外装体1の開口部下端が内方に折り曲げられており、この折り曲げ部が、負極端子を兼ねる底板2の周縁に接着性の絶縁材料（例えば、タール、ピッチ）により接着されている。底板2には、ガス抜き孔3aが開口されている。

## 【0025】

負極ガスケット4は、中央部に負極集電棒取付穴が開口されている円環状の部材である。負極集電棒取付穴の周囲は、厚肉部4aになっている。ガス抜き孔5は、厚肉部4aよりも薄肉の箇所開口されている。このような構成の負極ガスケット4は、周縁を下方に折り曲げた状態で前記外装体1内に挿入されている。

## 【0026】

負極集電棒6は、負極ガスケット4の厚肉部4aの負極集電棒取付穴に挿入され、かつ下端が前記底板2の内面に溶接されている。金属製ワッシャー7は、負極ガスケット4の周縁の折り曲げ部と厚肉部4aとの間に挿入されている。この

金属製ワッシャー 7 により負極ガスケット 4 に与えられた反発弾性力で、外装体 1 と負極ガスケット 4 と負極集電棒 6 との密着性が高められ、密閉性を確保している。なお、金属製ワッシャー 7 にはガス抜き孔 8 が形成されている。

#### 【0027】

正極集電体として機能する有底円筒形の正極缶（発電要素収納容器）9 は、開口部を下にして外装体 1 内に挿入されている。この正極缶 9 は、例えば、後述する正極集電体構成材料から形成することができる。円筒状の正極合剤 10 は、正極缶 9 の側壁の内面に配置されている。有底円筒形のセパレータ 11 は、正極合剤 10 の中空部内に配置されている。負極ゲル 12 は、セパレータ 11 内に充填されている。電解液は、前記負極ゲル 12、前記セパレータ 11 及び前記正極合剤 10 に保持されている。前述した負極集電棒 6 は、負極ゲル 12 内に挿入されている。

#### 【0028】

円環状で、周縁部が傾斜している水素ガス透過性膜 13 は、正極缶 9 の内周面と負極ガスケット 4 の厚肉部 4a の周面との間に挿入されている。水素ガス透過性膜 13 の外周は、正極缶 9 の内周面に液体ガスケット 14b により接合されている。一方、水素ガス透過性膜 13 の内周面は、負極ガスケット 4 の厚肉部 4a の周面に液体ガスケット 14a により接合されている。また、水素ガス透過性膜 13 の周縁部は、水素ガス透過性膜 13 の上面と正極合剤 10 の下面との距離が負極ゲル 12 側から正極缶 9 の側壁側に向かって狭くなるように傾斜している。傾斜角度  $\theta_1$ （正極合剤 10 の下面に対する水素ガス透過性膜 13 の上面の傾斜角度）は、 $3^\circ \sim 65^\circ$  の範囲内が好ましい。

#### 【0029】

正極端子を兼ねる帽子形状の封口板（正極端子板）14 は、前記正極缶 9 の上面に配置されている。外装体 1 の開口部上端は、内方に折り曲げられ、折り曲げ部内面が前記封口板 14 の周縁に接着性の絶縁材料（例えば、タール、ピッチ）により接着されている。例えば金属箔からなる外装チューブ 15 は、前記外装体 1 を被覆している。

#### 【0030】

このような構成のアルミニウム負極電池では、放電反応が進行すると、負極の放電生成物（例えば、水酸化アルミニウム）がセパレータ 11 と負極ゲル 12 の間に溜まり始める。ここで負極の放電生成物の溶解度が低く、放電生成物の拡散速度が何らかの原因で低いと、浸透圧現象によって水分子がセパレータの負極側に集まることとなる。セパレータ 11 と負極ゲル 12 の隙間の体積が小さいため、集まった電解液をそこに留めておくことが難しく、例えば特開平 8-77996 号公報のようにガスケットと底板の間にガス透過性の撥水性高分子膜を配置すると、十分に漏液を防止することができないばかりか、撥水性高分子膜とガスケットの間に溜まった電解液が発電要素に戻らないために発電要素中の電解液が不足し、高い放電容量を得られないことが本発明者によって明らかとなった。

#### 【0031】

また、放電反応中に水素ガスが発生しており、例えばアスファルト等のように水素ガス透過性の非常に低い材料を用いて正極缶 9 の開口部を閉じてしまうと、放電反応の平衡が崩れ、電池の放電反応が低下することが本発明者によって明らかとなった。

#### 【0032】

発明者は鋭意研究を重ねた結果、正極缶（発電要素収納容器）9 の開口部の内面と負極ガスケット 4 との間に水素ガス透過性膜 13 を配置することにより正極缶 9 内に発電要素（正極合剤 10、セパレータ 11 及び負極ゲル 12 を含む）を密閉し、かつ水素ガス透過性膜 13 の周縁部を膜 13 と正極合剤 10 との距離が正極缶 9 の中心部（径方向）から側壁側に向かって狭くなるように傾斜させることによって、負極とセパレータの間からあふれる液を電池外に漏液させることなく図 1 の矢印で示す如く正極に戻すことが可能であることを見出した。また、放電反応により発生した水素ガスは、水素ガス透過性膜 13 を透過した後、負極ガスケット 4 のガス抜き孔 5 と金属製ワッシャー 7 のガス抜き孔 8 を順次通過し、底板 2 と外装体 1 との間に存在する極めて微小な隙間や、底板 2 のガス抜き孔 3a を通過し、外部に放出されるため、電解液の蒸発を最小限に抑えて水素ガスを電池外に逃がすことが可能である。従って、本発明によれば、放電容量の向上と漏液の抑制を両立することが可能である。

## 【0033】

傾斜角度  $\theta_1$  は、 $3^\circ \sim 65^\circ$  の範囲内が好ましい。これは以下に説明する理由によるものである。傾斜角度  $\theta_1$  を  $3^\circ$  より小さくすると、発電要素から溢れ出た電解液が正極にほとんど戻らなくなって放電容量の低下あるいは漏液率の増加を招く恐れがある。一方、傾斜角度  $\theta_1$  が  $65^\circ$  を超えると、活物質充填量が不足して高容量を得られない恐れがある。傾斜角度  $\theta_1$  のより好ましい範囲は、 $15^\circ \sim 45^\circ$  である。傾斜角度  $\theta_1$  を  $15^\circ \sim 45^\circ$  の範囲内にすることによって、放電容量が高く、かつ漏液率の少ない電池を得ることができる。なお、前述した図1、図2では、水素ガス透過性膜13の周縁部のみ傾斜させたが、全体を傾斜させても良い。また、前述した図1、図2のように水素ガス透過性膜13の両面を傾斜面としても良いが、発電要素と対向する面のみを傾斜させても良い。

## 【0034】

前述した図1、図2では、発電要素の一部（この場合、セパレータ11の端面）に水素ガス透過性膜13を接触させたが、水素ガス透過性膜13は、発電要素から離して設置し、発電要素と水素ガス透過性膜との間に空気室を形成することができる。これにより、負極ゲル12とセパレータ11の界面から正極方向への電解液の循環をより円滑に行なうことができるため、漏液発生率をより低くすることができる。また、発生した水素ガスを空気室に一時的に収容しておくことも可能であるため、急激な内圧上昇を回避することができる。

## 【0035】

液体ガスケット14a, 14bを用いることによって、正極缶9の開口部内面と負極ガスケット4の間に水素透過性膜13を隙間なく配置することができるため、漏液防止効果をより高くすることができる。また、前述した図1、図2に示す構成のアルミニウム負極電池では、何らかの不具合の発生があった場合に起こるガス発生に起因する電池の破裂などは、液体ガスケット14a, 14bが破れることでガスを電池外に放出し、安全状態を保つことが可能になる。

## 【0036】

液体ガスケットは、オレフィン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、エポキ

シ樹脂及びフッ素系樹脂のうち少なくとも1種類の樹脂を含む材料から形成されていることが好ましい。また、不乾性の液体ガスケットが安全作動後の復帰性の面で大変好ましい。

#### 【0037】

液体ガスケットのJIS K6820耐圧試験にて測定した接合限界圧は、 $80\text{kgf/cm}^2$ 以下であることが好ましい。これは、接合限界圧が $80\text{kgf/cm}^2$ を超えると、耐圧機構としての働きが損なわれるため、異常なガス発生などが生じた際の破裂を防止することができない可能性があるからである。接合限界圧のより好ましい範囲は $30\text{kgf/cm}^2$ 以下で、さらに好ましい範囲は $10\text{kgf/cm}^2$ 以下である。

#### 【0038】

前述した図1、図2では、水素ガス透過性膜13を傾斜させた例を説明したが、水素ガス透過性膜13を傾斜させる代わりに、正極合剤10の高さを変動させることにより正極合剤10の下面を傾斜面とし、正極合剤10と水素ガス透過性膜13との距離を変化させても良い。但し、正極合剤10の高さを変動させると、放電反応が極所的に生じる不均一反応が生じやすいため、水素ガス透過性膜13の方を傾斜させることが望ましい。

#### 【0039】

以下、本発明に係る第1の電池において使用される正極、負極、セパレータ、電解液および水素ガス透過性膜について説明する。

#### 【0040】

##### 1) 正極

正極は、集電体と、集電体の表面に形成され、かつ正極活物質及び導電剤を含む正極合剤とを備える。正極合剤には、必要に応じてバインダーを添加される。

#### 【0041】

正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、導電性ポリマーなどが挙げられる。

#### 【0042】

前記金属酸化物としては、例えば、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、二酸化鉛 ( $\text{PbO}_2$ )、水酸化ニッケル  $\{\text{NiOOH}$  または  $\text{Ni}(\text{OH})_2\}$ 、酸化銀 (A

$g_2O$ )、例えば  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $FeO_X$  (但し  $x$  は、 $x > 1.5$ )、 $MXFeO_4$  (但し  $M$  は、 $Li$ 、 $K$ 、 $Sr$  および  $Ba$  から選ばれる少なくとも 1 種、 $x$  は  $x \geq 1$ ) などの酸化鉄等を挙げることができる。前記導電性ポリマーとしては、ポリアニリン、ポリピロール、例えばジスルフィド化合物、硫黄などの有機硫黄化合物等が挙げられる。中でも二酸化マンガンが好ましい。

#### 【0043】

導電剤としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックを挙げることができる。

#### 【0044】

正極合剤中に導電剤を含有させることで、正極合剤と集電体との間の電子伝導性を向上させることができる。正極合剤中の導電剤の含有量は、1～20重量%の範囲にすることが好ましい。すなわち、正極合剤中の導電剤の含有量を1重量%より少なくすると、正極合剤中の電子伝導性を十分に高めることができない恐れがある。一方、正極合剤中の導電剤の含有量が20重量%を超えると、正極活物質の含有量が低下して正極反応を十分なものとすることができなくなる恐れがある。

#### 【0045】

正極合剤は、例えば、粉末状の正極活物質および導電剤を混合した後、ペレット状に加圧成形することにより作製される。また、必要に応じ正極合剤中にバインダーを混合することで、集電体表面に正極活物質を固定しても良い。

#### 【0046】

正極合剤中に含有させるバインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。

#### 【0047】

正極集電体は、正極合剤を支持することができると共に、正極合剤と正極端子との間の電子伝導性を向上させることが可能である。

#### 【0048】

正極集電体は、多孔質か、あるいは無孔質にすることができる。

#### 【0049】



正極集電体を形成する材料としては、例えば、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉛 (Pb) 及び窒化チタン (TiN) よりなる群から選ばれる 1 種類以上の材料、炭素質物などの導電材料等を挙げることができる。前記正極集電体において、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び鉛 (Pb) は単体の状態で存在していてもいいが、タングステン、モリブデン及び鉛から選ばれる 2 種類以上からなる合金として含まれても良い。また、窒化チタン (TiN) を含む正極集電体としては、窒化チタンからなる正極集電体か、ニッケル板等の金属板の表面が窒化チタンで被覆 (メッキ) されたものを挙げることができる。特に、タングステン (W) 及びモリブデン (Mo) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の金属か、若しくは炭素質物が好ましい。

#### 【0050】

正極集電体が、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉛 (Pb) 及び窒化チタン (TiN) から選ばれる 1 種類以上からなる導電材料を含有する場合、正極集電体中の導電材料の含有量は、99 重量%以上にすることが好ましい。さらに好ましい範囲は、99.9 重量%以上である。

#### 【0051】

炭素質物を含む正極集電体は、例えば、炭素質物粉末及びバインダーを混合した後、加圧成型することにより作製される。

#### 【0052】

前記炭素質物粉末としては、例えば、黒鉛粉末、炭素繊維を挙げることができる。

#### 【0053】

前記正極集電体中の炭素質物の含有量は、80 重量%以上にすることが好ましい。さらに好ましくは 90 重量%以上である。

#### 【0054】

この正極は、後述する電解液と混合して用いても良い。

#### 2) 負極

負極は、アルミニウムか、アルミニウム合金、アルミニウムとアルミニウム合金の双方、亜鉛、鉛、銀、あるいはマグネシウムを負極活物質として含む。中で

も、アルミニウムやアルミニウム合金は、重量あたりの容量などの点から好ましいし、また、放電および貯蔵中のガス発生量が多いため、本発明に係る水素ガス透過性膜を用いることにより放電容量を大幅に改善することができる。

#### 【0055】

負極金属の純度は99wt%以上、すなわち不純物が1wt%以下のものを使用することが好ましい。特に、アルミニウムを用いる場合の純度は、99.5wt%以上、すなわち不純物が0.5wt%以下のアルミニウムを使用することが好ましい。不純物が0.5wt%を超えて含有されていると、電解液により腐食されやすくなるため、激しい自己放電、又はガス発生を生じる恐れがある。純度のさらに好ましい範囲は、99.9wt%以上である。

#### 【0056】

アルミニウム合金としては、たとえば、Mn、Cr、Sn、Ca、Mg、Pb、Si、In及びZnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とAlとを含む合金を挙げることができる。中でも、Mg、Mn、Zn、Pb及びCrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とAlとを含有する合金が望ましい。アルミニウム合金の具体的な組成としては、例えば、94.5wt%Al-2wt%Mg-3.5wt%Cr、95wt%Al-5wt%Mg、99.5wt%Al-0.3wt%Mn-0.2wt%Zn、95wt%Al-5wt%Pb、94.95wt%Al-5wt%Mn-0.05wt%Inなどを挙げることができる。

#### 【0057】

この負極は、後述する電解液とあらかじめ混合して用いても良い。すなわち、負極活物質と電解液とこの電解液を保持するポリマーを含む負極ゲルを用いることができる。

#### 【0058】

また、この負極の表面を、後述する4) 電解液の欄において説明する添加剤で被覆しても良い。

#### 【0059】

### 3) セパレータ

セパレータは、例えば、絶縁材料で構成される。また、セパレータ中に電解液を保持させ、かつ電解液中をイオン化した電解質が移動可能である必要があるため、セパレータには、多孔質体を使用することが望ましい。

#### 【0060】

セパレータとしては、例えば、クラフト紙、合成繊維製シート、天然繊維製シート、不織布、ガラス繊維製シート、ポリオレフィン製の多孔質膜を挙げることができる。

#### 【0061】

セパレータの厚さは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内にすることが好ましい。セパレータの厚さが $10 \mu\text{m}$ よりも薄いと、正極および負極の間で短絡を生じる恐れがある。一方、セパレータの厚さが $200 \mu\text{m}$ よりも厚いと、イオン化した電解質の移動距離が長くなってイオン伝導効率が低下する恐れがある。

#### 【0062】

なお、正極及び負極とが接触しないように配置され、かつ正極及び負極との間に電解液を保持できる電池構造であれば必ずしもセパレータは必要とされるものではない。また、電解液に増粘剤を添加して、これにゲル化処理を施し、いわゆる固体電解質として用いることもできる。その場合は増粘剤相がセパレータとして機能し、この増粘剤相中に電解液相が保持される形態になる。また、このとき同時にセパレータを用いてもよい。

#### 【0063】

##### 4) 電解液

電解液は、電解質と、電解質を溶解する溶媒とを含有する。この電解液には、電解液と負極との腐食反応を抑制するための添加剤を添加することが望ましい。また、電解液には、電解液と負極との腐食反応を抑制する以外を目的とした他の添加剤を含有させることができる。

#### 【0064】

##### (4-1) 電解質

電解質には、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) のうちの少なくとも1種類のイオン (以下、第1のイオンと称す) を溶媒中に供給する化合物

が使用される。このように電解液中に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) あるいは硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) などの反応性の高いイオンを供給することで得られる電池の高出力化を可能にする。

#### 【0065】

硝酸イオンを供給するものとしては、硝酸、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硝酸リチウムなどを挙げることができる。

#### 【0066】

電解液中の電解質の量は、第1のイオンの濃度が0.2～16 M/Lの範囲内となるようにすることが好ましい。第1のイオンの濃度を0.2 M/L未満にすると、イオン伝導度が小さくなる恐れがある。また、電解液に添加物を含有させる場合には、負極表面に添加物に由来する皮膜を十分に形成することが困難になって負極の腐食反応を十分に抑制できなくなる恐れがある。一方、第1のイオンの濃度が16 M/Lを超えると、負極表面の皮膜成長が顕著となり負極の界面抵抗が大きくなり、高電圧を得られなくなる可能性がある。より好ましい範囲は0.5～10 M/Lである。

#### 【0067】

##### (4-2) 添加剤

添加剤としては、例えば、含窒素有機物、有機酸、有機酸塩、有機酸エステル、有機酸の無水物、有機酸イオン、これらの誘導体を挙げることができる。使用する添加剤の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。この添加剤は、含窒素有機物を必須成分として含むことが望ましい。

#### 【0068】

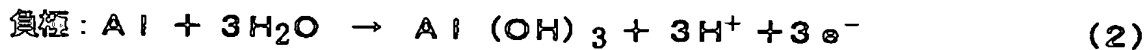
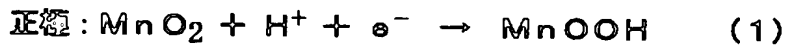
この添加剤は、添加剤の持つ官能基によって負極表面に存在し、これにより、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ などの電解質と負極のAlとの腐食反応を抑制するものと考えられる。添加剤の中には負極に吸着するものもある。また、付着して皮膜のようなものを形成するものもある。また、特定の層を形成するものもある。また、負極近傍に存在するものもある。それぞれの状態にてその性能を発揮する。

#### 【0069】

アルミニウム負極電池における正極反応と負極反応のうち正極活物質として二酸化マンガンを使用する例を以下の化1の(1)及び(2)に示す。

【0070】

【化1】

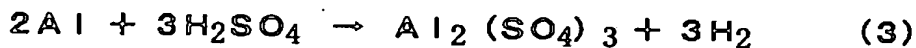


【0071】

一方、電池反応とは別に、例えば電解液として硫酸水溶液を使用した場合、下記式(3)に示す腐食反応により、負極のアルミニウムが硫酸によって腐食(自己放電)されやすい。前述した第1のイオンは、反応性が高いために電池の出力が大きい反面、下記化2の式(3)に示す腐食反応の反応性も高い。

【0072】

【化2】



【0073】

負極表面に存在する添加剤成分は、電子伝導率が低いため、電解液に含まれる硫酸と負極のアルミニウムとの間の電子の授受を妨げることができ、結果として負極の腐食反応を抑制できるものと推測される。

【0074】

添加剤を使用することによって、例えば(1)および(2)式に示す放電反応を大きく損なうことなく、式(3)に示す負極の腐食反応を低減させることが可能である。

【0075】

含窒素有機物としては、例えば、窒素を含有する複素環有機物、アミノ基( $-\text{NH}_2$ )、イミノ基( $=\text{NH}$ )、アゾ基( $-\text{N}=\text{N}-$ )およびアジド基( $-\text{N}_3$ )よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の官能基を含む有機物、前記有機物の塩、前記有機物のエステル、前記有機物のイオン、これらの誘導体が挙げられる。使用する含窒素有機物の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

。

## 【0076】

より具体的には、ピリジン、ピラジン、トリアジン、キノリン、アクリジン、アクリドン、アニリン、ジピリジル、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ジフェニルアミン、アゾベンゼン、キナルジン、キニン、アミノキノリン、アミノ安息香酸イミダゾール、オキシインドール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、オキシキノリン、アセトアミド、1,10-フェナントロリン、塩化1,10-フェナントロニウム、バトフェナントロリン、コハク酸イミド、アミノ安息香酸、マレイン酸イミド、2-メルカプト5-メチルベンズイミダゾールなどが挙げられる。

## 【0077】

有機酸としては、例えば、カルボン酸基 ( $\text{COOH}$ )、スルホン酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )、水酸基 ( $\text{OH}$ ) およびニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の官能基を含む酸 (有機酸)、前記有機酸の塩、前記有機酸のエステル、前記有機酸のイオン、これらの誘導体が挙げられる。使用する有機酸の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

## 【0078】

より具体的には、有機酸については、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノール、グリセリン、グリコール酸、エチレングリコール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蓆酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、フタル酸、マロン酸、クエン酸、マレイン酸、乳酸、酪酸、ピルビン酸、安息香酸、スルホ安息香酸、ニトロメタン、スルホアニリン、ニトロベンゼンスルホン、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、スルホン酸ビニル、ポリ (スチレンスルホン酸)、ポリ (酢酸ビニル)、酢酸メチル、無水酢酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、マロン酸ジエチル、安息香酸ナトリウム、スルホ安息香酸ナトリウム、スルホアニリンクロリド、クロル酢酸エチル、ジクロル酢酸メチル、ポリ (酢酸ビニルカリウム塩)、ポリ (スチレンスルホン酸リチウム)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウムなどが挙げられる。また高分子に対してはこれらのうち一種を含むような

共重合体でも良い。

【0079】

電解液中における添加剤の濃度は、 $0.0001 \sim 6 \text{ M/L}$ の範囲にすることが好ましい。添加剤の濃度が $0.0001 \text{ M/L}$ 未満であると、負極表面への添加剤の効果が満足に得られず、腐食反応を十分に抑制することができない恐れがある。一方、添加剤の濃度が $6 \text{ M/L}$ を超えると、電解液のイオン伝導度が低下して高電圧が得られなくなる恐れがある。濃度のより好ましい範囲は $0.0005 \sim 4 \text{ M/L}$ である。

【0080】

また、添加剤濃度を $0.0001 \sim 6 \text{ M/L}$ の範囲内に設定することで、電極表面に存在する添加剤成分は、 $1 \times 10^{-20} \text{ g/cm}^2 \sim 1 \text{ g/cm}^2$ 程度とすることが望ましい。存在量が $1 \times 10^{-20} \text{ g/cm}^2$ よりも小さいと、負極の腐食を十分に抑制することが困難になる恐れがある。一方、存在量を $1 \text{ g/cm}^2$ よりも多くすると、イオン伝導性が低下する恐れがある。

【0081】

なお、被膜を形成する添加物の量は、電気化学水晶振動子マイクロバランス法により測定できる。また赤外分光法や核磁気共鳴スペクトル、紫外・可視吸収スペクトルなど、各種分光学的な測定にて添加剤の存在が確認できるような量であれば本発明の効果は十分に発揮される。

【0082】

(4-3) 溶媒

溶媒としては、例えば、水、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどを使用することができる。

【0083】

また、電解液中には、さらにハロゲンイオンを含有させることが好ましい。ハロゲンイオンを含有させることによって、電解液のイオン伝導度性を向上させることが可能になる。ひいては電池の電圧を向上させることが可能になる。

【0084】

ハロゲンイオンを供給する化合物としては、例えば、フッ酸、フッ化ナトリウ

ム、フッ化アンモニウムなどのフッ化物、塩酸、塩化アルミニウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化クロムなどの塩化物、臭化アンモニウム、臭化亜鉛、臭素酸カリウムなどの臭化物そしてヨウ化アンモニウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物が挙げられる。

#### 【0085】

電解液中のハロゲンイオンの濃度は、 $0.01 \sim 6 \text{ M/L}$  の範囲内にすることが好ましい。ハロゲンイオンの濃度を  $0.01 \text{ M/L}$  未満にすると、ハロゲンイオンを添加することによる効果を十分に得ることができない恐れがある。一方、ハロゲンイオンの濃度が  $6 \text{ M/L}$  を超えると、負極の腐蝕により自己放電の進行が大きくなる恐れがある。より好ましい範囲は、 $0.05 \sim 4 \text{ M/L}$  である。

#### 【0086】

##### 5) 水素ガス透過性膜

水素ガス透過性膜の  $30^\circ\text{C}$ 、He ガスにおける気体透過係数は、例えば、J I S K 7126 (1987) に記載の「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法」により測定される。

#### 【0087】

水素ガス透過性膜の  $30^\circ\text{C}$ 、He ガスにおける気体透過係数を前記範囲内に限定するのは、前記気体透過係数が  $2 \times 10^{-6} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$  未満であると、水素ガス透過性が低下するため、発電要素が収納された密閉空間内に水素ガスが滞留し、放電反応の平衡が崩れて電池の放電容量が低下するからである。一方、前記気体透過係数が  $10000 \times 10^{-6} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$  より大きくなると、水素ガスの透過性が高くなる反面、水素ガス以外の気体（例えば水蒸気）も透過するようになる。水蒸気が透過すると、電解液中の水の枯渇によって容量が低下する恐れがある。さらに好ましい範囲は、 $2 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$  で、最も好ましい範囲は  $2 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm/sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$  である。

#### 【0088】

水素ガス透過性膜の撥水度を前記範囲内に限定するのは、撥水度を  $2 \text{ kPa}$  未満にすると、這い上がり現象による電解液の流出を抑えることができず、水素ガ



ス透過性膜の外側に電解液がしみでてしまい、電解液を正極方向へ循環させることができなくなる。より好ましい範囲は5.3 kPa以上である。さらに好ましい範囲は9.3 kPa以上である。なお、撥水度が高い方が漏液防止の効果が高くなるものの、撥水度をあまり高くすると、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg) より小さくなるため、好ましくない。

#### 【0089】

水素ガス透過性膜の撥水度は、以下に説明する定量送液ポンプを用いる方法で測定される。まず、直径1 cmの耐圧ガラス管に水素ガス透過性膜を装着する。そのガラス管に一方から定量送液ポンプを用いて0.1 cc/minの水を送る。送液を開始した時点での定量送液ポンプの圧力を、水素ガス透過性膜の撥水度(kPa)とする。ここで、定量送液ポンプとは、ガスクロマトグラフィー等に用いるポンプであり、定量の送液が行われるまで加圧が行われるポンプである。

#### 【0090】

水素ガス透過性膜の厚さは、0.1 mm～3 mmの範囲内にすることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。厚さを0.1 mm未満にすると、放電時及び貯蔵時の漏液を防止することが困難になる恐れがある。一方、厚さが3 mmを超えると、水素ガスの拡散速度が低下して高い放電容量を得られない恐れがある。厚さのより好ましい範囲は、0.15 mm～1.2 mmである。

#### 【0091】

30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg) の範囲内の水素ガス透過性膜としては、例えば、特開平3-284335号公開公報に記載されているものを使用したり、あるいは水素ガス透過性膜を作製する際に押し出し法を用い、その際の空気量を変えることで材料中の気泡を制御して気体透過係数を調整したり、また、材料中にアルミナを分散し、その後除去するという方法によって気体透過係数を制御しても良い。さらには、高分子膜の繊維を一定方向に編み上げたものをn枚用意し、繊維方向がn/365°づつ異なるように重ね合わせることで気体透過係数を調整することもできる。

## 【0092】

水素ガス透過性膜の撥水度は、例えば、膜の表面積を変えることで制御することができる。この表面積を変える方法としては、例えば、メルトブロー法を用いることができる。また、基材となる材料をリビング結合により分子量を変化させ、分子量の違う高分子を主原料とすることで、高分子膜の表面積を変えることもできる。

## 【0093】

次いで、本発明に係る第2の電池について説明する。

## 【0094】

本発明に係る第2の電池は、負極缶と、  
前記負極缶内に収納され、水系電解液が含浸されている正極合剤と、  
前記負極缶の内面と前記正極合剤との間に配置されたセパレータと、  
前記負極缶の開口部に配置され、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜とを具備し、  
前記水素ガス透過性膜の内面は、前記内面と前記正極合剤との距離が前記負極缶の側壁側から中心部（径方向の中心部）に向かって狭くなるように傾斜していることを特徴とするものである。

## 【0095】

この第2の電池の一例を図3を参照して説明する。

## 【0096】

図3に示すように、アルミニウムあるいはアルミニウム合金からなる有底円筒形の負極缶31内には、セパレータ32および底紙33を介して、正極活物質と導電剤と水系電解液を含む正極合剤34が充填されている。

## 【0097】

ガス抜き孔35が開口された絶縁性ワッシャー36は、負極缶31の開口部上端に嵌め込まれて負極缶31の開口部を塞いでいる。正極集電棒37は、絶縁性ワッシャー36の開口部に挿入され、上端が絶縁性ワッシャー36から突出している。負極缶31内の正極合剤34と絶縁性ワッシャー36の間に設けられた空

間は、空気室 38 として機能する。円環状の水素ガス透過性膜 39 は、空気室 38 内における正極集電棒 37 に挿入されている。水素ガス透過性膜 39 は、膜 39 の下面と発電要素の上面との距離が負極缶 31 の側壁側から正極集電棒 37 に向かって狭くなるように円錐形状に傾斜している。発電要素の上面に対する水素ガス透過性膜 39 の傾斜角度  $\theta_2$  は、 $3^\circ \sim 65^\circ$  の範囲内が好ましい。液体ガスカート 40 は、水素ガス透過性膜 39 の外周面と負極缶 31 の内周面との間、負極集電棒 37 の外周面と水素ガス透過性膜 39 の内周面との間、それぞれに介在され、水素ガス透過性膜 39 と負極集電棒 37 と負極缶 31 とを接合している。

#### 【0098】

熱収縮チューブ 41 は、負極缶 31 の周囲を被覆すると共に、絶縁性ワッシャー 36 を負極缶 31 の開口部に固定し、かつ負極端子板 42 を負極缶 31 の底面に固定している。円筒形の外装体 43 は、熱収縮チューブ 41 を被覆している。正極端子を兼ねる帽子型の封口板（正極端子板）44 は、正極集電棒 37 の上端を覆うように、外装体 43 の上部開口部内に配置されており、封口板 44 の一部にはガス抜き孔 45 が形成されている。絶縁リング 46 は、外装体 43 と封口板 44 との間に介装されている。

#### 【0099】

このような構成のアルミニウム負極電池によると、放電容量と耐漏液性の双方を向上することができる。

#### 【0100】

すなわち、空気室 38 内に水素ガス透過性膜 39 を配置することにより負極缶 31 内に発電要素（正極合剤 34 及びセパレータ 32 を含む）を密閉し、かつ水素ガス透過性膜 39 を膜 39 と発電要素との距離が負極缶 31 の側壁側から中心部（径方向）に向かって狭くなるように傾斜させることによって、負極とセパレータの間からあふれる液を電池外に漏液させること無く図 3 の矢印で示す如く正極に戻すことが可能であることを見出した。また、放電反応により発生した水素ガスは、水素ガス透過性膜 39 を透過した後、絶縁性ワッシャー 36 のガス抜き孔 35、封口板 44 のガス抜き孔 45 を順次通過し、外部に放出されるため、電

解液の蒸発を最小限に抑えて水素ガスを電池外に逃がすことが可能である。従って、本発明によれば、放電容量の向上と漏液の抑制を両立することが可能である。

#### 【0101】

この第2の電池でにおいて使用される正極、負極、セパレータ、電解液および水素ガス透過性膜としては、前述した第1の電池で説明したのと同様なものを挙げることができる。

#### 【0102】

傾斜角度 $\theta_2$ は、前述した第1の電池で説明したのと同様な理由により $3^\circ \sim 65^\circ$ の範囲内が好ましい。傾斜角度 $\theta_2$ のより好ましい範囲は、 $15^\circ \sim 45^\circ$ である。なお、前述した図3では、水素ガス透過性膜39の両面を傾斜面としたが、発電要素と対向する面のみを傾斜させることも可能である。

#### 【0103】

前述した図3では、水素ガス透過性膜39を発電要素から離して設けたが、このように発電要素と水素ガス透過性膜39との間に空間を形成すると、負極缶31とセパレータ32の界面から正極方向への電解液の循環をより円滑に行なうことができるため、漏液発生率をより低くすることができる。また、この空間は、発生した水素ガスを一時的に収容するスペースとしても機能することができるため、水素ガスの発生による内圧上昇を緩和することができる。なお、水素ガス透過性膜39は、発電要素と接触させても良い。

#### 【0104】

液体ガスケット40を用いることによって、水素ガス透過性膜39を負極缶31の開口部内面と正極集電棒37との間に隙間なく配置することができるため、漏液防止効果をより高くすることができる。また、前述した図3に示す構成のアルミニウム負極電池では、何らかの不具合の発生があった場合に起こるガス発生に起因する電池の破裂などは、液体ガスケット40が破れることでガスを電池外に放出し、安全状態を保つことが可能になる。

#### 【0105】

液体ガスケットの形成材料としては、前述した第1の電池で説明したのと同様

な材料を挙げることができる。

#### 【0106】

液体ガスケットのJIS K6820耐圧試験にて測定した接合限界圧は、前述した第1の電池で説明したのと同様な理由により80kgf/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。接合限界圧のより好ましい範囲は30kgf/cm<sup>2</sup>以下で、さらに好ましい範囲は10kgf/cm<sup>2</sup>以下である。

#### 【0107】

発電要素と水素ガス透過性膜39との間に形成された空気室内における負極缶31の側壁内面に、水との接触角が70度以上の撥水性部材の層を環状に形成することが望ましい。これにより、漏液率をより低くすることができる。すなわち、放電の進行に伴い、電解液中に放電生成物（例えば水酸化アルミニウム）が高濃度で含まれるようになると、電解液の表面張力が高くなるため、電解液が負極缶31の壁面を伝って外部により漏れ出しやすくなる。撥水性部材の層は、電解液がセパレータ32の高さ以上に這い上がるのを抑えることができるため、電池外への漏液を低減することができる。また、撥水性部材の層を形成する位置をなるべく正極合剤34の上端に近づけることによって、這い上がってきた電解液を正極側に戻す効果を持たせることが可能となる。

#### 【0108】

撥水性部材の層は、オレフィン樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂およびフッ素系樹脂から選ばれる少なくとも1種類の樹脂を含むことが好ましい。また、この撥水性部材の層は、水素ガス透過性膜の構成材料から形成しても良い。

#### 【0109】

前述した図3では、水素ガス透過性膜39を傾斜させた例を説明したが、水素ガス透過性膜39を傾斜させる代わりに、正極合剤34の高さを変動させることにより正極合剤34の上面を傾斜面とし、正極合剤34と水素ガス透過性膜39との距離を変化させても良い。但し、正極合剤34の高さを変動させると、放電反応が極所的に生じる不均一反応が生じやすいため、水素ガス透過性膜39の方を傾斜させることが望ましい。

## 【0110】

本発明に係る第1、第2の電池においては、表面が平滑な水素ガス透過性膜を使用しているが、この水素ガス透過性膜の代わりに、表面に $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.95 \mu\text{m}$ 以下の深さを有する凹凸が形成されている水素ガス透過性膜を使用することができる。表面に凹凸が形成されている場合、水素ガス透過性膜は前述した水素ガス透過性膜13、39のように一部もしくは全体が傾斜していても良いし、傾斜部を持たない平板形状であっても良い。この一例を図4～図5に示す。

## 【0111】

この水素ガス透過性膜50は、円板状で、中央部に負極ガスケット4もしくは正極集電棒37が挿入される円形穴51が開口されている。水素ガス透過性膜50の両面には、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $0.95 \mu\text{m}$ 以下の深さDを有する凹部52が形成されている。凹部52の深さを前記範囲に限定することによって、水素ガス透過性膜50の表面積を拡大することができ、単位表面積あたりにかかる圧力を小さくすることができるため、突発的な漏液による急激な圧力の増加で水素ガス透過性膜50が変形するのを抑えることができる。また、表面積が増えたことで気体透過量が増加するので、ガス抜きが容易に行なえるようになる。但し、凹部52の深さDを $0.01 \mu\text{m}$ 未満にすると、水素ガス透過性膜50の耐圧性とガス拡散速度の向上を図ることが困難になる恐れがある。また、凹部52の深さDが $0.95 \mu\text{m}$ を超えると、水素ガス透過性膜50の強度が低下するため、ガス発生時に水素ガス透過性膜50が変形する可能性がある。凹部52の深さのより好ましい範囲は、 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ である。

## 【0112】

つば紙は、水素ガス透過膜39を設置する際には必要ないが、配置しても良い。仮に配置する場合は、正極合剤34と水素ガス透過膜39の間に配置すると、電解液の循環が阻害されるので水素ガス透過膜39よりも開口部より（空気室38）に配置することが好ましい。つば紙、ワッシャーは複数配置すると耐漏液性能が向上するものの、電極活物質の充填量が減るため、一つが好ましい。また、ワッシャー、正極端子板には、電池内で発生したガスを逃がすための穴を開口す

ることが好ましい。この穴はゴムなどで弁を作り、開閉が繰り返し行えるものが好ましい。若しくはワッシャー、正極端子板の穴を覆うように内側に重ねて水素ガス透過膜を配置しておけば、十分ガス抜き弁としての機能を持たせることができる。また、特別に穴を設けなくても隙間の大きさによってワッシャーと負極缶 31 との隙間やワッシャー 36 と正極集電棒 37 との隙間からガスを電池外に排出することが可能である。また、異常放電した際の安全弁として、水素ガス透過膜 39、つば紙、ワッシャー、正極端子板 44、あるいは負極缶 31 の一部分を切り欠くことにより最薄肉部を形成しても良い。最薄肉部の厚さ  $t$  は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲内にすることが望ましい。

#### 【0113】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0114】

##### (実施例 1)

図 1, 2 に示すようなアルカリ乾電池構造のアルミニウム負極電池を以下に説明する方法で製造した。

#### 【0115】

##### <正極の作製>

正極活物質として電解二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) を用い、この正極活物質に導電剤としてアセチレンブラックを 10 重量%と、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを 3 重量%とを添加して混合した後、円筒状に加圧成形することにより正極合剤を作製した。

#### 【0116】

##### <電解液の調製>

1M/L の  $\text{AlCl}_3$  と、0.1M/L の 2,2-ビピリジルと、0.5M/L の  $\text{KCl}$  と、0.2M/L の  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  を含有する混合水溶液を調製した。

#### 【0117】

##### <負極の作製>

純度が99.99% (4N) のアルミニウム粉末を95重量%と、増粘剤としてアクリル酸系ポリマー4重量%とを混合した後、電解液を加えて負極ゲルを調製した。また負極集電体として、ステンレス製の金属棒を用意した。

#### 【0118】

＜気体透過性を有する撥水性有機高分子膜＞

30℃、Heガスにおける気体透過係数 (JIS K 7126 (1987) に記載の「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法」に準じた方法で測定) と撥水度 (前述した定量送液ポンプを用いる方法) が下記表1に示す値で、かつ厚さが0.5mmのフッ化エチレンプロピレン共重合体 (テフロンFEP (登録商標)) 膜を用意した。この膜は、外径が13mmのリング形状で、周縁から径方向に8mmまでが20°傾斜している。また、膜の両面に凹凸はない。

#### 【0119】

(電池組み立て)

正極集電体を兼ねる有底円筒形の正極缶9内に、円筒状の正極合剤10と、厚さ30μmのガラス繊維製セパレータ11を配置し、このセパレータ11内に負極ゲル12を充填した後、正極合剤10とセパレータ11および負極ゲル12に電解液を注入した。次に、この負極ゲル12に負極集電体6を挿入した。ひきつづき、撥水性有機高分子膜13を正極缶9の内周面と負極ガスケット4の厚肉部4aとの間に、膜13の上面と正極合剤10の下面との距離が正極缶の中心 (径方向) から側壁側に向かって狭くなるように介在させた。次いで、撥水性有機高分子膜13の外周面を正極缶9の内周面にシリコンゴム系の液体ガスケット14b (JIS K6820耐圧試験にて測定した接合限界圧が10kgf/cm<sup>2</sup>) で接合すると共に、膜13の内周面を負極ガスケット4の厚肉部4aの周面にシリコンゴム系の液体ガスケット14a (JIS K6820耐圧試験にて測定した接合限界圧が kgf/cm<sup>2</sup>) で接合した。なお、撥水性有機高分子膜13は、セパレータ11の下面に接触させた。

#### 【0120】

ひきつづき、負極端子を兼ねる底板2、正極端子を兼ねる封口板14およびボ



リプロピレン製の外装体 1 を用いて封口処理を行なうことにより、前述した図 1, 2 に示した構造を有し、径が 14 mm で総高さが 50 mm の円筒型アルミニウム負極電池を作製した。

【0121】

(実施例 2 ~ 7)

撥水性有機高分子膜 13 の素材、30℃、He ガスにおける気体透過係数および撥水度と負極の材質を下記表 1 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。また、表中の低密度ポリエチレンとは密度 0.91 ~ 0.93 g/cm<sup>3</sup>、高密度ポリエチレンとは密度 0.94 ~ 0.96 g/cm<sup>3</sup> のものを表す。さらに、フッ化エチレンプロピレン共重合体としては、テフロン FEP (登録商標) を使用した。

【0122】

(実施例 8 ~ 14)

正極合剤 10 に対する撥水性有機高分子膜 13 の傾斜角度  $\theta_1$  を下記表 1 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0123】

(実施例 15 ~ 17)

前述した実施例 1 で説明したのと同様な撥水性有機高分子膜 13 に以下に説明する方法で粗面化処理を施し、両面に下記表 1 に示す深さの凹部を設けること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。なお、X は、撥水性有機高分子膜 13 の厚さに等しい。

【0124】

粗面化処理は、目的の粗さの表面を持った熱プレスを用いて撥水膜に熱と同時に荷重をかけて行った。

【0125】

(実施例 18)

30℃、He ガスにおける気体透過係数と撥水度が下記表 1 に示す値で、かつ厚さが 0.5 mm のフッ化エチレンプロピレン共重合体 (テフロン FEP (登録

商標) ) 膜を用意した。この膜は、傾斜部を持たない外径が14 mmのリング形状である。この膜の両面に前述した実施例17で説明したのと同様な方法により下記表1に示す深さの凹部を設けること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0126】

(比較例1)

傾斜部を持たない平板状の撥水性有機高分子膜を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0127】

(比較例2～3)

撥水性有機高分子膜13の素材、30℃、Heガスにおける気体透過係数および撥水度を下記表1に示すように変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0128】

得られた実施例1～18及び比較例1～3の電池それぞれについて、100 mAで定電流放電して電圧が0.65 Vに低下するまで放電したときの電池容量を測定し、その結果を下記表2に示す。また、それぞれの電池を100本作り、0.3 Vまで放電させた際に漏液を生じた電池の本数もまた表2に併記する。漏液については、放電前後の電池重量を測定し、電池重量が0.1 g以上の減少が確認された個数で判断した。

【0129】

【表 1】

表 1

	撥水性有機高分子膜			傾斜角度 $\theta_1$ (°)	凹凸の深さ ( $\mu\text{m}$ )	負極材質
	30℃、Heガスにおける気体透過係数 ( $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{cmHg}$ )	撥水度 (kPa)	素材			
実施例 1	$2 \times 10^{-4}$	5	テフロンFEP	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 2	$1 \times 10^{-4}$	3	ポリスチレン	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 3	$3 \times 10^{-5}$	4	ポリカーボネート	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 4	$7 \times 10^{-4}$	3	酢酸セルロース	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 5	$3 \times 10^{-5}$	3	エチルセルロース	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 6	$3 \times 10^{-6}$	2	低密度ポリエチレン	20	凹凸なし	5%Zn-95%Al
実施例 7	$1 \times 10^{-3}$	2	ナイロン6	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 8	$2 \times 10^{-6}$	9	テフロンFEP	5	凹凸なし	4N-Al
実施例 9	$1 \times 10^{-5}$	12	テフロンFEP	10	凹凸なし	4N-Al
実施例 10	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	30	凹凸なし	4N-Al
実施例 11	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	40	凹凸なし	4N-Al
実施例 12	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	45	凹凸なし	4N-Al
実施例 13	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	65	凹凸なし	4N-Al
実施例 14	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	70	凹凸なし	4N-Al
実施例 15	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	20	0.01X	4N-Al
実施例 16	$6 \times 10^{-4}$	3	テフロンFEP	20	0.5X	4N-Al
実施例 17	$8 \times 10^{-4}$	2	テフロンFEP	20	0.95X	4N-Al
実施例 18	$5 \times 10^{-4}$	3	テフロンFEP	0	0.4X	4N-Al
比較例 1	$3 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	0	凹凸なし	4N-Al
比較例 2	$2 \times 10^{-4}$	0.1	ピニロン	0	凹凸なし	4N-Al
比較例 3	$1 \times 10^{-10}$	13	ポリプロピレン	0	凹凸なし	4N-Al

【0130】

【表2】

表 2

	容量 (mAh)	漏液個数 (100個中)
実施例 1	1550	5
実施例 2	1600	6
実施例 3	1650	7
実施例 4	1550	6
実施例 5	1600	4
実施例 6	1550	3
実施例 7	1600	4
実施例 8	1200	12
実施例 9	1150	11
実施例 10	1550	6
実施例 11	1500	6
実施例 12	1600	4
実施例 13	1200	3
実施例 14	1150	4
実施例 15	1800	0
実施例 16	1900	0
実施例 17	1850	0
実施例 18	1300	5
比較例 1	800	40
比較例 2	700	90
比較例 3	500	70

【0131】

表1～表2から明らかなように、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2kPa以上である水素ガス透過性膜を正極合剤との距離が正極缶の中心から側壁側に向かって狭くなるように配置するか、もしくは膜の両面に凹凸を形成した実施例1～18の電池は、放電容量が高く、かつ漏液個数が少ないこ

とがわかる。

### 【0132】

これに対し、膜と正極合剤との距離が一定で、しかも膜の両面に凹凸が設けられていない比較例1の電池と、撥水度が2 kPaに満たない水素ガス透過性膜を備える比較例2の電池は、実施例1～18に比較して放電容量が低く、そのうえ漏液個数が多くなる。一方、気体透過係数が $2 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg) 未満である水素ガス透過性膜を備える比較例3の電池は、実施例1～18に比較して放電容量が低くなる。

### 【0133】

(実施例19)

図3に示すようなマンガン電池構造のアルミニウム負極電池を以下に説明する方法で作製した。

### 【0134】

まず、正極活物質としての電解二酸化マンガンと、導電剤としてのアセチレンブラックと、電解液としての1MのAlCl<sub>3</sub>と0.1Mの2,2-ビピリジルと0.5MのKClと0.2MのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を含有する混合水溶液とを重量比が20:2:15になるように混合したものを正極合剤とした。

### 【0135】

<気体透過性を有する撥水性有機高分子膜>

30℃、Heガスにおける気体透過係数と撥水度が下記表3に示す値で、かつ厚さが0.5mmのフッ化エチレンプロピレン共重合体(テフロンFEP(登録商標))膜を用意した。この膜は、外径が13mmのリング形状で、両面が20°傾斜している。また、膜の両面に凹凸はない。

### 【0136】

(電池組み立て)

有底円筒形状で、厚さが0.3mmで純度が99.99%(4N)のアルミニウム製負極缶31にセパレータ32と底紙33をセットした。この負極缶31内に前記正極合剤34を9.5gとなるように充填し、正極合剤34の上端から2mmのところを撥水性有機高分子膜39を膜39の下面と正極合剤34の上面と

の距離が負極缶の側壁側から中心（径方向）に向かって狭くなるように配置した。次いで、正極集電棒 37 を撥水性有機高分子膜 39 の開口部に挿入した後、撥水性有機高分子膜 39 の外周面を負極缶 31 の内周面にフッ素ゴム系の液体ガスケット 40（JIS K6820 耐圧試験にて測定した接合限界圧が  $20 \text{ kgf/cm}^2$ ）で接合すると共に、膜 39 の内周面を正極集電棒 37 の外周面にフッ素ゴム系の液体ガスケット 40（JIS K6820 耐圧試験にて測定した接合限界圧が  $20 \text{ kgf/cm}^2$ ）で接合した。

#### 【0137】

次いで、絶縁ワッシャー 36 を正極集電棒 37 に挿入して負極缶 31 の開口部に嵌め込んだ後、絶縁ワッシャー 36 の周縁部と負極缶 1 の外周面を熱収縮チューブ 41 で被覆した。ひきつづき、絶縁リング 46 を配置した後、集電棒 37 に正極端子板 44 をかぶせて、径が  $14 \text{ mm}$  で総高さが  $50 \text{ mm}$  のアルミニウム負極電池を作製した。

#### 【0138】

（実施例 20～25）

撥水性有機高分子膜 39 の素材、 $30^\circ\text{C}$ 、He ガスにおける気体透過係数および撥水度と負極の材質を下記表 3 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。また、表中の低密度ポリエチレンとは密度  $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、高密度ポリエチレンとは密度  $0.94 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$  のものを表す。さらに、フッ化エチレンプロピレン共重合体としては、テフロン FEP（登録商標）を使用した。

#### 【0139】

（実施例 26～32）

正極合剤 10 に対する撥水性有機高分子膜 39 の傾斜角度  $\theta_2$  を下記表 3 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

#### 【0140】

（実施例 33～35）

前述した実施例 19 で説明したのと同様な撥水性有機高分子膜 39 に以下に説明する方法で粗面化処理を施し、両面に下記表 3 に示す深さの凹部を設けること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。なお、X は、撥水性有機高分子膜 39 の厚さに等しい。

【0141】

粗面化処理は、目的の粗さの表面を持った熱プレスを用いて撥水膜に熱と同時に荷重をかけて行った。

【0142】

(実施例 36)

30℃、He ガスにおける気体透過係数と撥水度が下記表 3 に示す値で、かつ厚さが 0.5mm のフッ化エチレンプロピレン共重合体（テフロン FEP（登録商標））膜を用意した。この膜は、傾斜部を持たない外径が 14mm のリング形状である。この膜の両面に前述した実施例 33 で説明したのと同様な方法により下記表 3 に示す深さの凹部を設けること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0143】

(実施例 37)

発電要素と撥水性有機高分子膜 39 との間に位置する負極缶 31 の内周面に、水との接触角が 110 度のテフロン FEP を環状に配置すること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0144】

(比較例 4)

傾斜部を持たない平板状の撥水性有機高分子膜を用いること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

【0145】

(比較例 5～6)

撥水性有機高分子膜 39 の素材、30℃、He ガスにおける気体透過係数および撥水度を下記表 3 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 19 で説明したのと同様な構成のアルミニウム負極電池を製造した。

## 【 0 1 4 6 】

得られた実施例 1 9 ～ 3 7 及び比較例 4 ～ 6 の電池それぞれについて、電池容量および漏液個数（1 0 0 個中）を前述した実施例 1 で説明したのと同様な方法で測定し、その結果を下記表 4 に示す。

## 【 0 1 4 7 】



【表 3】

表 3

	親水性有機高分子膜			傾斜角度 $\theta_2$ ( $^\circ$ )	凹凸の深さ ( $\mu\text{m}$ )	負極材質
	30 $^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2$ ガスにおける気体透過係数 ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{cmHg}$ )	透過度 (kPa)	素材			
実施例 19	$2 \times 10^{-4}$	5	テフロンFEP	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 20	$1 \times 10^{-4}$	3	ポリスチレン	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 21	$3 \times 10^{-5}$	4	ポリカーボネート	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 22	$7 \times 10^{-4}$	3	酢酸セルロース	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 23	$3 \times 10^{-5}$	3	エチルセルロース	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 24	$3 \times 10^{-6}$	2	低密度ポリエチレン	20	凹凸なし	5%Zn-95%Al
実施例 25	$1 \times 10^{-3}$	2	ナイロン6	20	凹凸なし	4N-Al
実施例 26	$2 \times 10^{-6}$	9	テフロンFEP	5	凹凸なし	4N-Al
実施例 27	$1 \times 10^{-5}$	12	テフロンFEP	10	凹凸なし	4N-Al
実施例 28	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	30	凹凸なし	4N-Al
実施例 29	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	40	凹凸なし	4N-Al
実施例 30	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	45	凹凸なし	4N-Al
実施例 31	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	65	凹凸なし	4N-Al
実施例 32	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	70	凹凸なし	4N-Al
実施例 33	$4 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	20	0.01X	4N-Al
実施例 34	$6 \times 10^{-4}$	3	テフロンFEP	20	0.5X	4N-Al
実施例 35	$8 \times 10^{-4}$	2	テフロンFEP	20	0.95X	4N-Al
実施例 36	$5 \times 10^{-4}$	3	テフロンFEP	0	0.4X	4N-Al
実施例 37	$2 \times 10^{-4}$	5	テフロンFEP	20	凹凸なし	4N-Al
比較例 4	$3 \times 10^{-4}$	4	テフロンFEP	0	凹凸なし	4N-Al
比較例 5	$2 \times 10^{-4}$	0.1	ビニロン	0	凹凸なし	4N-Al
比較例 6	$1 \times 10^{-10}$	13	ポリプロピレン	0	凹凸なし	4N-Al

【0148】

【表 4】

表 4

	容量(mAh)	漏液個数(100個中)
実施例 19	2700	3
実施例 20	2750	5
実施例 21	2650	4
実施例 22	2650	5
実施例 23	2600	5
実施例 24	2650	4
実施例 25	2700	4
実施例 26	2250	10
実施例 27	2250	9
実施例 28	2400	4
実施例 29	2450	5
実施例 30	2500	4
実施例 31	2250	4
実施例 32	2300	5
実施例 33	2900	0
実施例 34	3000	0
実施例 35	2950	0
実施例 36	2200	4
実施例 37	2900	0
比較例 4	1500	45
比較例 5	1200	50
比較例 6	1000	90

【0149】

表3～表4から明らかなように、30℃、Heガスにおける気体透過係数が $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が2 kPa以上である水素ガス透過性膜を発電要素との距離が負極缶の側壁側から中心に向かって狭くなるように配置するか、もしくは膜の両面に凹凸を形成した実施例19～37の電池は、放電容量が高く、かつ漏液個数が少ない

ことがわかる。

#### 【0150】

これに対し、膜と正極合剤との距離が一定で、しかも膜の両面に凹凸が設けられていない比較例 4 の電池と、撥水度が 2 k P a に満たない水素ガス透過性膜を備える比較例 5 の電池は、実施例 1 9 ~ 3 7 に比較して放電容量が低く、そのうえ漏液個数が多くなる。一方、気体透過係数が  $2 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg) 未満である水素ガス透過性膜を備える比較例 6 の電池は、実施例 1 9 ~ 3 7 に比較して放電容量が低くなる。

#### 【0151】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、放電容量と耐漏液性の双方が向上した電池を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る第 1 の電池の一例であるアルカリ乾電池構造のアルミニウム負極電池を示す部分断面図。

【図 2】 図 1 のアルミニウム負極電池の要部拡大断面図。

【図 3】 本発明に係る第 2 の電池の一例であるマンガン乾電池構造のアルミニウム負極電池を示す断面図。

【図 4】 本発明に係る第 1、第 2 の電池に組込まれる水素ガス透過性膜の別な例を示す斜視図。

【図 5】 図 4 の水素ガス透過性膜の部分拡大断面図。

##### 【符号の説明】

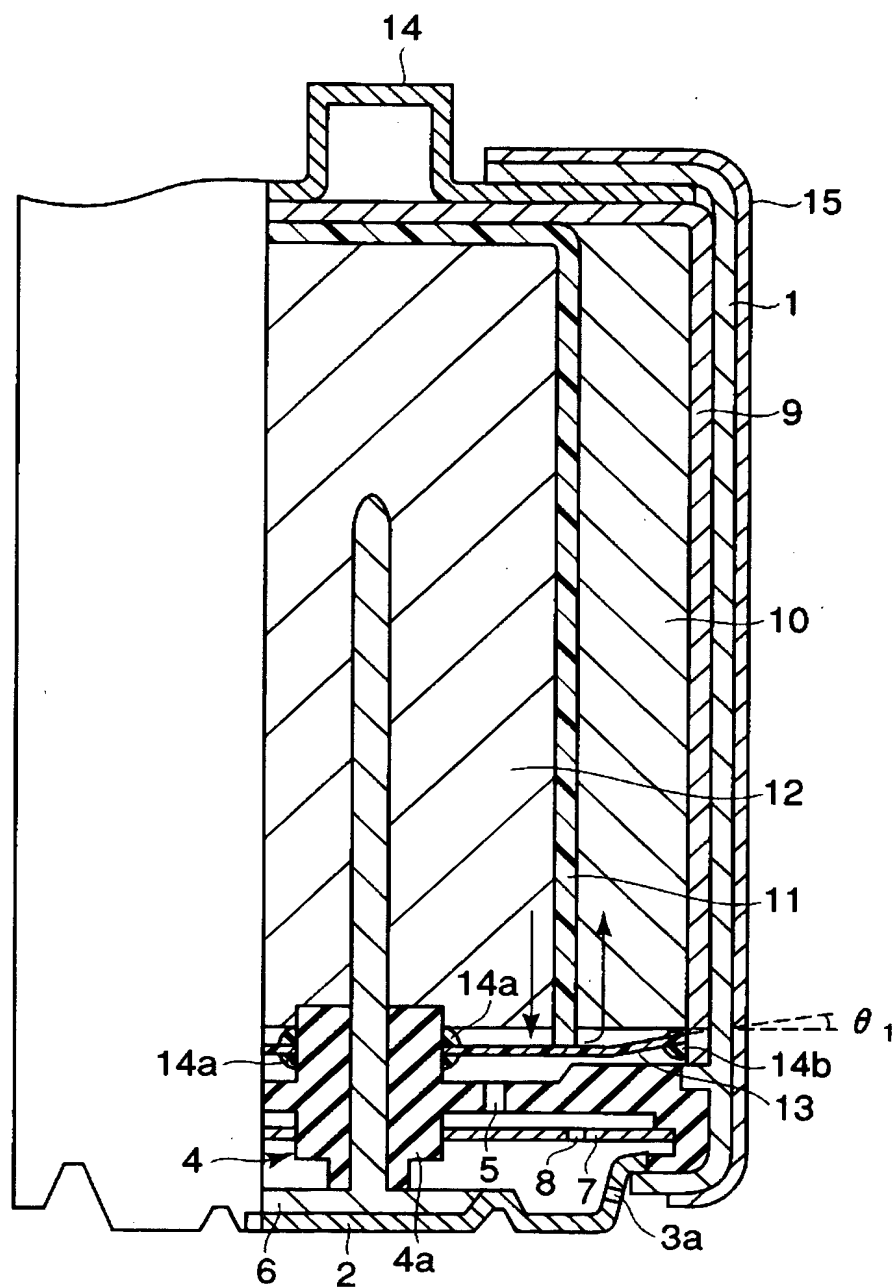
1…外装体、2…負極端子を兼ねる底板、3 a, 5, 8, 3 5, 4 5…ガス抜き孔、4…負極ガasket、4 a…厚肉部、6…負極集電棒、9…正極缶（発電要素収納容器、電池ケース）、1 0…正極合剤、1 1…セパレータ、1 2…負極ゲル、1 3, 3 9, 5 0…水素ガス透過性膜、1 4 a, 1 4 b, 4 0…液体ガasket、1 4…正極端子、3 1…負極缶（電池ケース）、3 2…セパレータ、3 3…底紙、3 4…正極合剤、3 6…絶縁性ワッシャー、3 7…正極集電棒、3 8…空気室、4 1…熱収縮チューブ、4 2…負極端子板、4 3…外装体、4 4…封

口板。

【書類名】

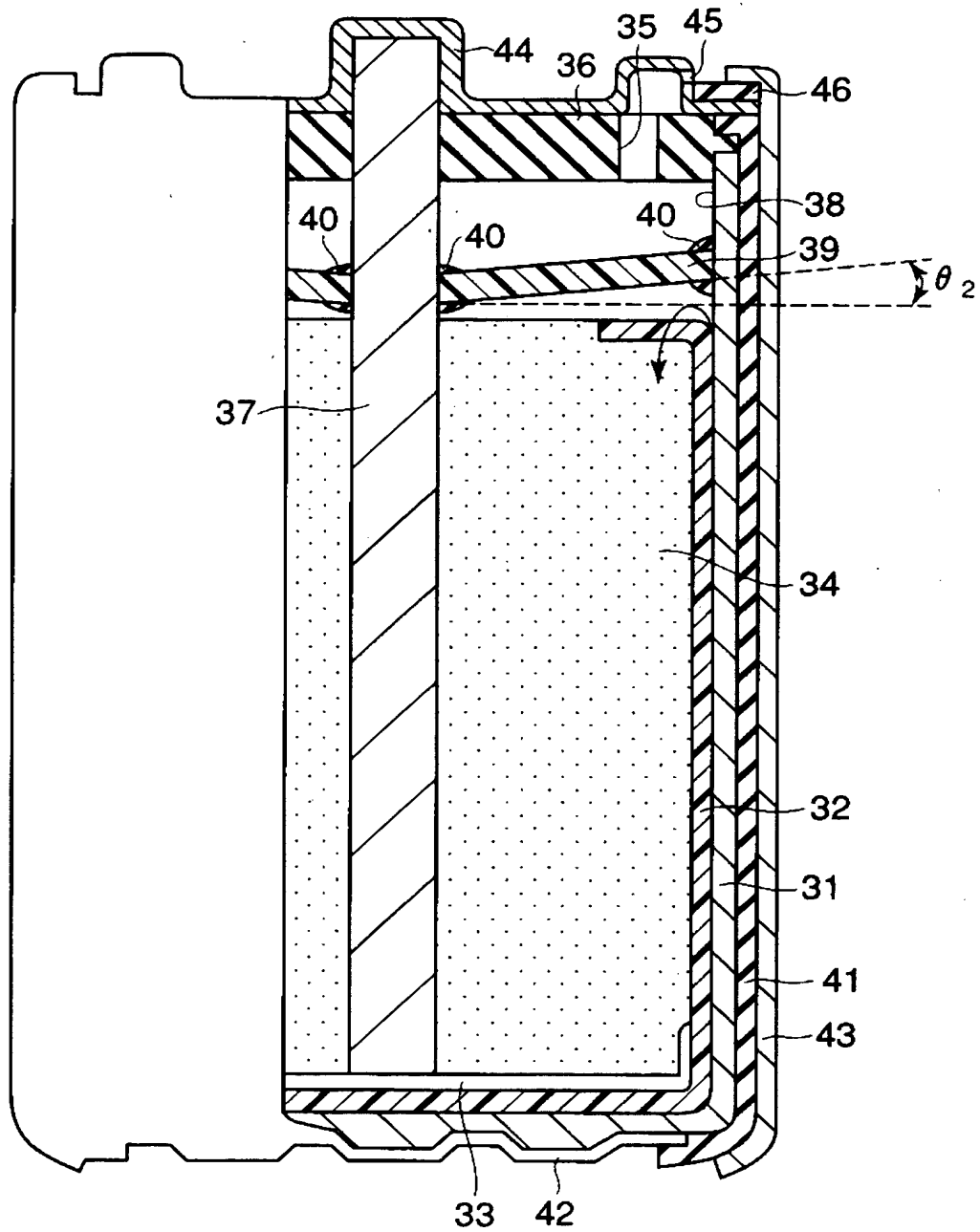
図面

【図 1】

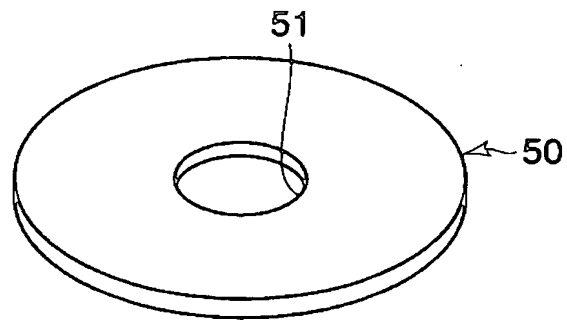




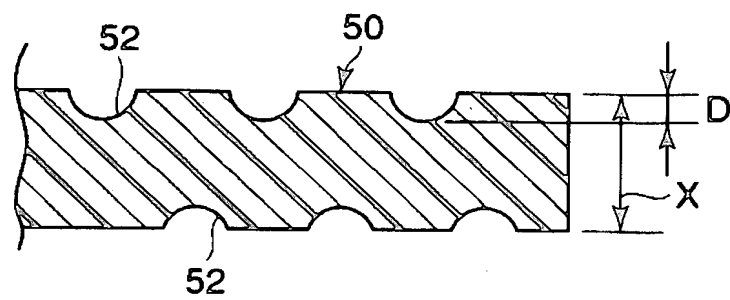
【図 3】



【図 4】



【図 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量が向上され、かつ漏液発生率が低減された電池を提供する。

【解決手段】 発電要素収納容器 9 と、前記発電要素収納容器 9 の内面に配置された筒形の正極合剤 10 と、前記正極合剤 10 の中空部内に配置された袋状のセパレータ 11 と、前記セパレータ 11 内に收容され、負極活物質及び水系電解液を含有する負極ゲル 12 と、前記発電要素収納容器 9 の開口部に配置され、30℃、He ガスにおける気体透過係数が  $2 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$  (cm<sup>3</sup>(STP)cm/sec・cm<sup>2</sup>・cmHg) の範囲内で、かつ撥水度が 2 kPa 以上である水素ガス透過性膜 13 とを具備し、前記水素ガス透過性膜 13 と前記正極合剤 10 との距離は、前記発電要素収納容器 9 の中心部から側壁側に向かって狭くなっていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2002-381375

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日            2001年   7月   2日  
   [変更理由]            住所変更  
                            東京都港区芝浦一丁目1番1号  
                            株式会社東芝
2. 変更年月日            2003年   5月   9日  
   [変更理由]            名称変更  
                            住所変更  
                            東京都港区芝浦一丁目1番1号  
                            株式会社東芝